



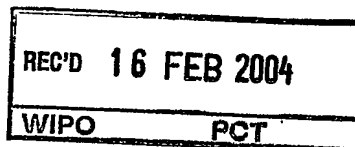
REC'D PCT/PTO

23 MAY 2005

#2

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION



COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE **22 NOV 2002**

LIEU **75 INPI PARIS**

N° D'ENREGISTREMENT

0214677

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

22 NOV. 2002

PAR L'INPI

Vos références pour ce dossier

(facultatif) **R 02151 / IA**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Isabelle ANDRIEU
RHODIA SERVICES
Direction de la Propriété Industrielle
40, rue de la Haie-Coq

93306 AUBERVILLIERS CEDEX

Confirmation d'un dépôt par télécopie

☐ N° attribué par l'INPI à la télécopie

2 NATURE DE LA DEMANDE

Cochez l'une des 4 cases suivantes

Demande de brevet

☒

Demande de certificat d'utilité

☐

Demande divisionnaire

☐

Demande de brevet initiale

N°

Date

ou demande de certificat d'utilité initiale

N°

Date

Transformation d'une demande de
brevet européen *Demande de brevet initiale*

☐

N°

Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCEDE POUR AMELIORER LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSITIONS DE BITUME AINSI
QUE DE NOUVELLES COMPOSITIONS DE BITUME AUX PROPRIETES AMELIOREES ET LEURS UTILISATIONS

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ

OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE

LA DATE DE DÉPÔT D'UNE

DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

Pays ou organisation

Date

N°

☐ S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

5 DEMANDEUR

☐ S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

Nom ou dénomination sociale

RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED

Prénoms

Forme juridique

N° SIREN

Code APE-NAF

Adresse

Rue

**Oak House
Reed Crescent**

Code postal et ville

WATFORD WD24 4QP

Pays

ROYAUME-UNI

Nationalité

BRITANNIQUE

N° de téléphone (facultatif)

N° de télécopie (facultatif)

Adresse électronique (facultatif)

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE **22 NOV 2002**

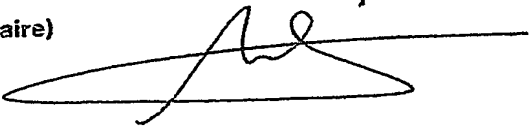
LIEU **75 INPI PARIS**

N° D'ENREGISTREMENT

0214677

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260859

Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02151 / IA	
6 MANDATAIRE			
Nom		ANDRIEU	
Prénom		Isabelle	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 24	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
ANDRIEU Isabelle 			

Procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques de compositions de bitume ainsi que de nouvelles compositions de bitume aux propriétés améliorées et leurs utilisations

5 La présente invention concerne un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques de compositions de bitume ainsi que de nouvelles compositions de bitume aux propriétés améliorées et leurs utilisations notamment pour la préparation d'enrobés bitumeux pour les revêtements routiers.

10 Il est connu d'utiliser les matériaux de type bitume, tels que l'asphalte et la malthe pour les chaussées, les matériaux de toitures, divers revêtements, le mortier et le coulage.

Des compositions de bitume ont été préparées en ajoutant des additifs adéquats tels que des granulats ou des charges aux matériaux de type bitume mentionnés ci-dessus.

15 Toutefois, de telles compositions présentent de nombreux inconvénients lorsqu'elles sont utilisées en tant que telles pour différentes applications : on peut citer notamment une sensibilité importante à la température, adhérence faible vis à vis des agrégats, propriétés médiocres à basses températures, faible résistance à l'abrasion, faible résistance aux chocs.

20 Ainsi dans le cas d'une chaussée de route, les constituants principaux sont des enrobés bitumineux qui sont constitués de 95 % en masse de granulés et de 5 % en masse de bitume qui sert de liant.

Le rôle de ce liant est prépondérant sur les propriétés de la route qui est soumise à trois types de contraintes d'origine mécanique : fracture thermique, fatigue et orniérage.

25 A basse température (environ -10°C), le liant, c'est à dire le bitume, vitrifie et devient cassant. Il peut alors former de longues fissures transversales dues aux contraintes thermiques (fractures thermiques) qui sont des microfissures à cause de l'hétérogénéité du matériau.

A plus haute température (environ 0° C), la chaussée peut toujours se fissurer sous l'effet de la fatigue. Il en résulte une multitude de fissures principalement longitudinales interconnectées.

Enfin, à des températures plus élevées (environ 60°C), le bitume passe de l'état de solide à l'état visqueux, de plus en plus fluide. Aussi, le passage répété de masses élevées que constituent les véhicules, dont les poids lourds sur la chaussée contribuent à déformer le bitume de façon permanente et donc la chaussée. Ce phénomène est à l'origine des ornières.

- 5 10 Le liant assure en outre l'imperméabilisation de la chaussée, protégeant ainsi les soubassements de la route.

Les principales caractéristiques demandées à la route et donc à la composition de bitume qui sert de liant sont donc :

- 15 - une bonne résistance aux fissurations à basse température (typiquement - 15° C),
- une faible déformation à haute température (typiquement + 60° C).
- une bonne résistance à la fatigue pour améliorer la durabilité.

- 20 Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques des compositions de bitume.

Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer la tenue mécanique des compositions de bitume aux hautes températures.

- 25 Un autre but de la présente invention est de fournir un procédé pour améliorer les propriétés des compositions de bitume qui présente des facilités de stockage et une bonne redispersibilité des additifs utilisés dans les compositions de bitume.

- 30 Ces buts et d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne en effet un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume.

La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés à chaud qui met en œuvre la composition de bitume de l'invention.

- 5 La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés à froid qui met en œuvre la composition de bitume de l'invention.

- 10 La présente invention concerne tout d'abord un procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume, caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume.

La silice amorphe peut être une silice naturelle ou une silice synthétique comme les silices précipitées, les gels de silice ou les silices de combustion.

De préférence on utilise une silice précipitée. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38A, Tixosil 38D ou Tixosil 365 de la société RHODIA.

15

En particulier la silice précipitée peut se présenter sous forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns, obtenues au moyen d'un atomiseur à buses, comme décrit par exemple dans le document EP 0018866. Il peut s'agir par exemple de silice appelée Microperle. Il peut s'agir par exemple d'une silice Tixosil 38X ou Tixosil 68 de la société Rhodia.

20

La silice précipitée peut être une silice hautement dispersible, comme les silices décrites dans les documents EP 520862, WO 95/09127 ou WO 95/09128, ce qui facilite sa dispersion dans le bitume et a un effet positif sur les propriétés mécaniques du matériau obtenu.

Le document EP 520862 décrit plus précisément des granulés de silice précipitée, présentant une surface spécifique BET comprise entre environ 140 et 200 m²/g, une surface spécifique CTAB comprise entre environ 140 et 200 m²/g, un taux d'attrition inférieur à 20 %, et une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les

pores dont le diamètre est compris entre 175 Å et 275 Å représente au moins 60 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å.

Le document WO 95/09127 décrit plus précisément une silice précipitée possédant :

- 5 - une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 140 et 240 m²/g,
 - un facteur de désagglomération aux ultra-sons (F_D) supérieur à 11 ml,
 - un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 2,5 µm,
- et se présentant sous au moins une des formes suivantes : billes sensiblement sphériques de taille moyenne d'au moins 80 µm, poudre de taille moyenne d'au moins 15 µm,
- 10 granulés de taille d'au moins 1 mm.

Le document WO 95/09128 décrit plus précisément une silice précipitée caractérisée en possédant :

- une surface spécifique CTAB (S_{CTAB}) comprise entre 100 et 140 m²/g,
 - 15 - une distribution poreuse telle que le volume poreux constitué par les pores dont le diamètre est compris entre 175 et 275 Å représente moins de 50 % du volume poreux constitué par les pores de diamètres inférieurs ou égaux à 400 Å,
 - un diamètre médian (\varnothing_{50}), après désagglomération aux ultra-sons, inférieur à 4,5 µm,
- et se présentant sous au moins une des formes suivantes : billes sensiblement sphériques
- 20 de taille moyenne d'au moins 80 µm, poudre de taille moyenne d'au moins 15 µm, granulés de taille d'au moins 1 mm.

A titre d'exemple d'une silice hautement dispersible, on peut citer notamment une silice Z1165 MP ou une silice Z1115 MP de la société Rhodia.

25

La silice amorphe peut être une silice à faible reprise en eau. La "reprise en eau", qui correspond à la quantité d'eau intégrée à l'échantillon rapportée à la masse de l'échantillon à l'état sec, après 24 heures à 20°C et 70% d'humidité relative. Par faible reprise en eau, on entend une reprise en eau inférieure à 6% et de préférence inférieure à 3%. Il peut s'agir de silices précipitées décrites dans la demande de brevet FR 01 16881 déposée le 26 décembre 2001 par la société Rhodia, de silices pyrogénées ou de silices partiellement déshydroxylées par calcination ou par traitement de surface.

La silice amorphe de l'invention peut être fonctionnalisée préalablement à son ajout dans le bitume.

Ceci peut être effectué par une réaction de silylation à l'aide d'un agent de couplage choisi dans la famille des silanes. On peut citer à titre d'exemple les silanes, les
5 alkylsilanes ou les silanes fonctionnels tels que les amino-silanes, les thiol-silanes ou les epoxy-silanes.

La quantité d'agents de couplage introduits dans la silice amorphe est comprise entre 0,1 et 30% en poids par rapport au poids de la silice amorphe. De préférence la quantité d'agents de couplage introduits dans la silice amorphe est comprise entre 5 et 15% en
10 poids par rapport au poids de la silice amorphe.

La réaction de silylation qui est un greffage du silane sur la silice peut être effectuée en milieu hydroalcoolique en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur peut être un acide tel que l'acide acétique, ou une base telle que l'ammoniaque.

Après la réaction de silylation le milieu réactionnel est alors centrifugé. Les eaux-mères
15 sont alors éliminées et le culot est lavé par de l'eau distillée.

A l'issue de la dernière centrifugation, le culot est séché. On récupère une poudre avec un taux d'agent de couplage compris entre 0,5 à 30% en poids d'agent de couplage par rapport au poids total de la silice fonctionnalisée.

20 L'intérêt d'utiliser cette silice amorphe éventuellement fonctionnalisée de l'invention est qu'elle est très stable au stockage, très maniable, elle est très fluide, elle ne motte pas et elle se redisperse particulièrement bien dans les compositions de bitume, ce qui facilite la mise en œuvre des procédés de préparations des compositions de bitumes aux performances améliorées et des procédés de préparation des enrobés bitumeux « à
25 chaud » et des enrobés bitumeux « à froid ».

La silice éventuellement fonctionnalisée doit être ajoutée dans la composition de bitume dans une quantité suffisante.

Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante
30 pour améliorer sensiblement les propriétés physico-chimiques des compositions de bitume.

D'une manière générale la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,01 et 20% en poids de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée par rapport au poids total de la composition de bitume.

- 5 De préférence la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,1 et 7 % en poids de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée par rapport au poids total de la composition de bitume.

10 Il faut noter que des exemples de bitumes auxquels la silice de la présente invention peut être ajoutée comprennent les bitumes naturels, les pyrobitumes et les bitumes artificiels. Des bitumes particulièrement préférés sont ceux utilisés pour les chaussées, tels que l'asphalte ou la malthe. De manière encore plus préférentielle on utilise l'asphalte.

15 Trois modes de réalisation sont possibles pour l'incorporation de la silice dans la composition de bitume.

Le premier mode de réalisation concerne un procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume comprenant les étapes suivantes :

- 20 1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;
2-on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation.

25 Dans le cas de préparation de la composition de bitume « à chaud », la silice peut éventuellement être fonctionnalisée « in situ » dans la composition de bitume. C'est à dire qu'il est possible d'ajouter l'agent de couplage indépendamment de la silice dans l'étape 2 de ce procédé.

La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

30

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés à chaud qui met en œuvre la composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé ci-dessus.

Ce procédé comprend une étape supplémentaire au procédé précédent qui consiste à ajouter sous agitation et à une température comprise entre 120 et 190°C des granulats dans la composition de bitume avant, simultanément, ou après l'ajout de silice éventuellement fonctionnalisée de l'étape 2.

- 5 En général, les granulats sont préalablement chauffés à une température supérieure à 120°C.

La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

10

Le deuxième mode de réalisation possible pour l'incorporation de la silice amorphe éventuellement fonctionnalisée dans la composition de bitume s'effectue à température ambiante. Il s'agit d'un procédé de préparation « à froid ».

- 15 Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 1- On prépare une émulsion de bitume en mélangeant de l'eau, du bitume et un émulsifiant à température ambiante;
- 2- On incorpore une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée dans l'émulsion de bitume de l'étape 1 sous agitation à température ambiante ;
- 20 3-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 2 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 2;
- 4-on casse l'émulsion de bitume.

- 25 La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

- Dans le cas de préparation de la composition de bitume « à froid », la silice peut éventuellement être fonctionnalisée « in situ » dans la composition de bitume. C'est à dire qu'il est possible d'ajouter l'agent de couplage indépendamment de la silice dans
- 30 l'étape 2 de ce procédé.

La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés « à froid » qui met en œuvre la composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé ci-dessus.

5 Ce procédé comprend une étape supplémentaire au procédé précédent qui consiste à ajouter sous agitation et à une température ambiante des granulats dans la composition de bitume après l'ajout de silice éventuellement fonctionnalisée de l'étape 2.

La présente invention concerne également une composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

10

Enfin un troisième mode de réalisation est possible également qui allie les deux modes de réalisation précédents « à chaud » et « à froid ».

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 15 1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;
2-on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation;
3- On prépare une émulsion du bitume obtenu à l'étape 2 en mélangeant de l'eau, ledit bitume et un émulsifiant;
20 4-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 3 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 3;
5-on casse l'émulsion de bitume.

25 La présente invention concerne également un procédé de préparation d'enrobés « à froid » qui met en œuvre la composition de bitume susceptible d'être obtenue par le procédé ci-dessus.

Ce procédé comprend une étape supplémentaire au procédé précédent qui consiste à ajouter sous agitation et à une température ambiante des granulats dans l'émulsion de bitume obtenue à l'étape 3 du procédé.

30

Par quantité suffisante, on entend au sens de la présente invention, une quantité suffisante pour améliorer sensiblement les propriétés physico-chimiques des compositions de bitume.

D'une manière générale la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,01 et 20% en poids de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée par rapport au poids total de la composition de bitume.

- 5 De préférence la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,1 et 7 % en poids de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée par rapport au poids total de la composition de bitume.

- 10 Les compositions de bitumes de l'invention peuvent également contenir d'autres additifs habituellement utilisés dans le domaine du bitume.

On peut utiliser en particulier un additif tel qu'un plastomère ou un élastomère, ou tout agent chimique connu de l'homme du métier, afin d'améliorer ces propriétés physico-chimiques et sa résistance à la décohésion.

- 15 Les émulsifiants utilisés pour émulsionner le bitume sont des émulsifiants habituellement utilisés par l'homme du métier dans ce domaine technique.

On peut également prévoir que le bitume utilisé soit préalablement oxydé à chaud par contact avec de l'air.

- 20 La présente invention va être explicitée plus en détail par référence aux exemples ci-après. Il faut noter que les termes "parties" et "%" apparaissant dans les exemples correspondent à des "parties en poids" et à des "% en poids", respectivement, en l'absence de précisions particulières.

25 **EXEMPLES**

Exemple A : préparation d'une composition de bitume

La silice utilisée est une silice Z1165 MP de la société Rhodia.

Elle est utilisée telle quelle ou bien elle subit un traitement préalable.

1) préparation de la silice fonctionnalisée

- 30 a) Bitume additivé silice fonctionnalisée epoxy

50g de silice Z 1165 MP sont mis dans un réacteur à 25°C contenant un pied de cuve de 306,7 g d'ammoniaque à 20% et 542 g d'éthanol absolu et 229 g d'eau distillée ceci sous une agitation de 500 t/mn.

5 On ajoute ensuite par une ampoule de coulée au goutte à goutte 4 g de (3 glycidoxypropyl)trimethoxysilane en solution dans 92 ml d'éthanol absolu, tout en agitant le mélange. Après la fin d'ajout, on fait mûrir le mélange de sorte que les particules soient mises en contact avec le silane pendant au total 5 heures.

Après le mûrissement, le mélange est centrifugé et lavé 5 fois par le même volume d'eau. Le gâteau récupéré à la dernière centrifugation est séché à l'air

10 extrait sec: 92 %

% C: 0,89

taux d'agent de couplage dans la poudre: 2,3 % en poids de silane par rapport au poids total de la silice fonctionnalisée.

15 b) Bitume additivé silice fonctionnalisée aminopropyl

50g de silice Z 1165 MP sont mis dans un réacteur à 25°C contenant un pied de cuve de 306,7 g d'ammoniaque à 20% et 542 g d'éthanol absolu et 229 g d'eau distillée ceci sous une agitation de 500 t/mn.

20 On ajoute ensuite par une ampoule de coulée au goutte à goutte 4 g d'aminopropyltriethoxysilane en solution dans 92 ml d'éthanol absolu, tout en agitant le mélange. Après la fin d'ajout, on fait mûrir le mélange de sorte que les particules soient mises en contact avec le silane pendant au total 5 heures.

Après le mûrissement, le mélange est centrifugé et lavé 5 fois par le même volume d'eau. Le gâteau récupéré à la dernière centrifugation est séché à l'air

25 extrait sec: 94,2 %

% C: 1,3

%N: 0,37

taux d'agent de couplage utilisé dans la poudre : 6,5% en poids de silane par rapport au poids total de la silice fonctionnalisée.

30

c) Bitume additivé silice fonctionnalisée thiol :

50g de silice Z 1165 MP sont mis dans un réacteur à 25°C contenant un pied de cuve de 306,7 g d'ammoniaque à 20% et 542 g d'éthanol absolu et 229 g d'eau distillée ceci sous une agitation de 500 t/mn.

5 On ajoute ensuite par une ampoule de coulée au goutte à goutte 0,5 g de mercaptopropyltriethoxysilane DYNASYLAN 3201 de Hüls en solution dans 92 ml d'éthanol absolu, tout en agitant le mélange. Après la fin d'ajout, on fait mûrir le mélange de sorte que les particules soient mises en contact avec le silane pendant au total 5 heures. Après le mûrissement, le mélange est centrifugé et lavé 5 fois par le même volume d'eau. Le gâteau récupéré à la dernière centrifugation est séché à l'air

10 extrait sec: 93,8 %

C: 0,17 %

S: 0,1 %.

taux d'agent de couplage dans la poudre : 0,8 % en poids de silane par rapport au poids total de la silice fonctionnalisée.

15

2) préparation de la composition de bitume

Un bitume de grade 70/100 (Pen) a été utilisé pour les essais. Bitume de provenance SHELL Petit Couronne (France).

Le bitume est prélevé dans un fût, puis placé dans un bécher : le bécher est alors chauffé sur une plaque chauffante jusqu'à 170°C.

15 L'incorporation de l'additif silice telle quelle ou éventuellement fonctionnalisée des exemples A1a) à c) est alors effectué.

Le mélange est alors maintenu à 170°C pendant environ 15 minutes en agitant vivement à l'aide d'un agitateur rotatif (260 tours/min). La température est maintenue strictement en dessous de 180°C, afin de ne pas altérer les caractéristiques du bitume.

25 Après le malaxage, le mélange est maintenu 5 minutes à environ 170°C sous brassage à vitesse lente afin d'éliminer les bulles d'air qui auraient pu se former.

Le mélange est alors terminé, et prêt à être utilisé.

Exemple B : Evaluation des compositions de bitume

1.2/ Essais de rhéologie

La caractérisation rhéologique du bitume additivé est faite selon une procédure dérivée des normes SHRP : essais DSR Dynamic Shear Rheometer (AASHTO TP5-98).

5 Les essais de rhéologie sont réalisés en cisaillement annulaire, à l'aide d'un viscoélasticimètre Metravib.

Le bitume liquide est introduit dans la cellule de cisaillement préalablement chauffée à 110°C. Lorsque la température est descendue vers 45°C, le bitume ne coule plus et l'ensemble de la structure est alors serré et prêt pour les mesures.

10 L'échantillon de bitume a une épaisseur de 1mm sur une hauteur de 5mm (géométrie cylindrique).

Les essais sont réalisés à différentes températures (30, 40, 50 et 60°C) et dans un domaine de fréquences permettant de mettre en évidence le comportement du matériau : 7,8 – 15,6 – 31,2 – 62,5 – 125 et 200 Hz.

1.3/ Résultats obtenus

Les résultats obtenus concernent le module de Coulomb (module complexe) G^* , les composantes élastiques G' et visqueuses G'' , et l'angle de phase δ .

15 Ces résultats peuvent être représentés soit à iso-fréquence en fonction de la température, soit à iso-température (isothermes) en fonction de la fréquence.

Cinq produits ont été comparés :

- i) Bitume de référence (Shell 70-100)
- 20 ii) Bitume additivé silice : 5% *
- iii) Bitume additivé silice fonctionnalisée epoxy : 5%*
- iv) Bitume additivé silice fonctionnalisée epoxy : 15%*
- v) Bitume additivé silice fonctionnalisée aminopropyl : 5%*
- vi) Bitume additivé silice fonctionnalisée thiol : 5%*

25

* % en poids d'additif par rapport au poids total du bitume

Le tableau suivant (Tableau 1) rassemble les valeurs mesurées à 60°C, pour une fréquence de 7,8 Hz.

30

Tableau 1

	G^* (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	δ
Shell 70/100	10.950	880	10.950	85,4
Shell + 5% silice	17.315	1190	17.275	86,05
Shell + 5% silice fonctionnalisée Epoxy	17.596	1297	17.548	85,77
Shell + 15% silice fonctionnalisée Epoxy	45.727	5097	45.442	83,6
Shell + 5% silice fonctionnalisée Aminopropyl	18.457	1501	18.396	85,33
Shell + 5% silice fonctionnalisée Thiol	14.285	1091	14.243	85,62

- On voit clairement l'effet de renforcement (rigidification) apporté par l'additif poudre silice éventuellement fonctionnalisée : augmentation du module complexe G^* , et surtout de la composante élastique G' .

L'angle de phase δ reste sensiblement constant, sauf pour un taux de 15% silice fonctionnalisée epoxy qui traduit un comportement plus élastique du bitume additivé.

- 10 Le tableau suivant (Tableau 2) rassemble les valeurs mesurées à 25°C (et 40°C pour l'angle de phase δ), pour une fréquence de 7,8 Hz.

La température critique T_c est déterminée selon le critère décrit dans la procédure SHRP :

- 15 T_c est la température pour laquelle le rapport $G^*/\sin \delta$ est supérieur à 1000 Pa.

La susceptibilité thermique du bitume est déterminée par un indice IS : indice de susceptibilité thermique.

IS est défini par la pente a de la droite $\log G^* = f(T)$ à 7,8 Hz.

$$\frac{20 - IS}{10 + IS} = 50 \cdot |a|$$

Tableau 2

	G^* (10^6 Pa)	G' (10^6 Pa)	G'' (10^6 Pa)	δ $\square 40^\circ C$	T_c ($^\circ C$)	IS
Shell 70/100 ($25^\circ C$)	2,57	1,02	2,35	78,0	74,5	- 3,18
Shell + 5% silice ($30^\circ C$)	1,26	4,31	1,18	76,2	79,0	- 2,88
Shell + 5% silice fonctionnalisée Epoxy ($25^\circ C$)	1,24	4,12	1,17	76,9	78,5	- 2,99
Shell + 15% silice fonctionnalisée Epoxy ($25^\circ C$)	6,74	3,72	5,62	72,6	85,7	- 2,70
Shell + 5% silice fonctionnalisée Aminopropyl ($30^\circ C$)	1,40	5,27	1,30	75,4	79,1	- 2,95
Shell + 5% silice fonctionnalisée Thiol ($30^\circ C$)	1,69	6,18	1,57	77,7	79,2	- 2,58

5

La température critique T_c est fortement augmentée en présence de 5% silice.

De même, on constate une baisse sensible de la susceptibilité thermique IS.

L'angle de phase δ (à 40°C) est sensiblement réduit, ce qui traduit un comportement plus élastique du bitume additivé.

- 5 Pour un bitume additivé par 15% en poids de silice fonctionnalisée epoxy, on observe une augmentation très importante de la température critique T_c . De même, l'angle de phase est sensiblement réduit.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume.

5

2. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;

10 2-on ajoute une quantité suffisante de poudre de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation.

15 2. 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on ajoute sous agitation et à une température comprise entre 120 et 190°C des granulats dans la composition de bitume avant, simultanément, ou après l'ajout de silice éventuellement fonctionnalisée de l'étape

4. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;

20 2-on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation;

3- On prépare une émulsion du bitume obtenu à l'étape 2 en mélangeant de l'eau, ledit bitume et un émulsifiant;

25 4-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 3 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 3;

5-on casse l'émulsion de bitume.

30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on ajoute sous agitation et à une température ambiante des granulats dans l'émulsion de bitume obtenue à l'étape 3 du procédé.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer les propriétés physico-chimiques du bitume caractérisé en ce qu'on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume.

5

2. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume selon la revendication 1 comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;

2-on ajoute une quantité suffisante de poudre de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation.

10

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on ajoute sous agitation et à une température comprise entre 120 et 190°C des granulats dans la composition de bitume avant, simultanément, ou après l'ajout de silice éventuellement fonctionnalisée de l'étape

15

2.

4. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume selon la revendication 1 comprenant les étapes suivantes :

1-on chauffe la composition de bitume à une température comprise entre 120 et 190°C ;

2-on ajoute une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée à la composition de bitume de l'étape 1 sous agitation;

20

3- On prépare une émulsion du bitume obtenu à l'étape 2 en mélangeant de l'eau, ledit bitume et un émulsifiant;

4-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 3 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 3;

25

5-on casse l'émulsion de bitume.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on ajoute sous agitation et à une température ambiante des granulats dans l'émulsion de bitume obtenue à l'étape 3 du procédé.

30

6. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume comprenant les étapes suivantes :

1- On prépare une émulsion de bitume en mélangeant de l'eau, du bitume et un émulsifiant à température ambiante;

5 2- On incorpore une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée dans l'émulsion de bitume de l'étape 1 sous agitation à température ambiante ;

3-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 2 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 2;

4-on casse l'émulsion de bitume.

10

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on ajoute sous agitation et à une température ambiante des granulats dans la composition de bitume après l'ajout de silice éventuellement fonctionnalisée de l'étape 2.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,01 et 20% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

20 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,1 et 7 % en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la silice amorphe est une silice synthétique.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la silice synthétique est une silice précipitée.

30

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la silice précipitée se présente sous la forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns.

6. Procédé pour améliorer les propriétés physicochimiques de la composition de bitume selon la revendication 1 comprenant les étapes suivantes :

1- On prépare une émulsion de bitume en mélangeant de l'eau, du bitume et un émulsifiant à température ambiante;

5 2- On incorpore une quantité suffisante de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée dans l'émulsion de bitume de l'étape 1 sous agitation à température ambiante ;

3-on épand l'émulsion obtenue à l'étape 2 pour obtenir une couche uniforme du mélange obtenu à l'étape 2;

4-on casse l'émulsion de bitume.

10

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on ajoute sous agitation et à une température ambiante des granulats dans la composition de bitume après l'ajout de silice éventuellement fonctionnalisée de l'étape 2.

15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,01 et 20% en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

20

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité de silice amorphe éventuellement fonctionnalisée introduite dans la composition de bitume est comprise entre 0,1 et 7 % en poids de poudre sèche par rapport au poids de la composition de bitume.

25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la silice amorphe est une silice synthétique.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la silice synthétique est une silice précipitée.

30

12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la silice précipitée se présente sous la forme de billes sensiblement sphériques, notamment de taille moyenne d'au moins 80 microns, par exemple d'au moins 150 microns.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la silice est une silice hautement dispersible.
- 5 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la silice est une silice à faible reprise en eau.
- 10 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 caractérisé en ce que la silice a été préalablement traitée par au moins un agent de couplage choisi parmi les silanes, les alkylsilanes, les amino-silanes, les thiol-silanes, ou les epoxy-silanes.
- 15 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la quantité d'agents de couplage introduits dans la silice amorphe est comprise entre 0,1 et 30% en poids par rapport au poids de la silice amorphe.
- 20 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que la quantité d'agents de couplage introduits dans la silice amorphe est comprise entre 5 et 15% en poids par rapport au poids de la silice amorphe.
- 25 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le bitume est choisi parmi les bitumes naturels, les pyrobitumes, les bitumes artificiels ou leurs mélanges.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le bitume est choisi parmi l'asphalte ou la malthe.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que le bitume choisi est l'asphalte.
- 30 21. Produit susceptible d'être obtenu par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

22. Utilisation du produit selon la revendication 21 pour la fabrication de mortier ou de revêtements.

23. Utilisation du produit selon la revendication 21 pour la fabrication de revêtement
5 routier.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / . 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 26089

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 02151 / IA	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0 2 1 4 6 7 7	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE POUR AMÉLIORER LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSITIONS DE BITUME AINSI QUE DE NOUVELLES COMPOSITIONS DE BITUME AUX PROPRIÉTÉS AMÉLIORÉES ET LEURS UTILISATIONS			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
RHODIA CONSUMER SPECIALTIES LIMITED Oak House Reed Crescent WATFORD WD 24 4QP Royaume-Uni			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DUPUIS	
Prénoms		Dominique	
Adresse	Rue	11, rue Louis Couperin	
	Code postal et ville	60800	CREPY-EN-VALOIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ORANGE	
Prénoms		Gilles	
Adresse	Rue	7, Villa du Bois Joli	
	Code postal et ville	95230	SOISY SOUS MONTMORENCY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Aubervilliers, le 14 Janvier 2003			
Isabelle ANDRIEU			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.